

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-233380

(43)公開日 平成7年(1995)9月5日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 1 0 L 1/32

C 1 0 B 57/04

57/08

識別記号

A 6958-4H

1 0 1

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平6-324356

(22)出願日 平成6年(1994)12月27日

(31)優先権主張番号 特願平5-329210

(32)優先日 平5(1993)12月27日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(31)優先権主張番号 特願平5-331754

(32)優先日 平5(1993)12月27日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(31)優先権主張番号 特願平5-331755

(32)優先日 平5(1993)12月27日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72)発明者 上野 一郎

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(72)発明者 古川 武

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(72)発明者 鹿田 勉

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

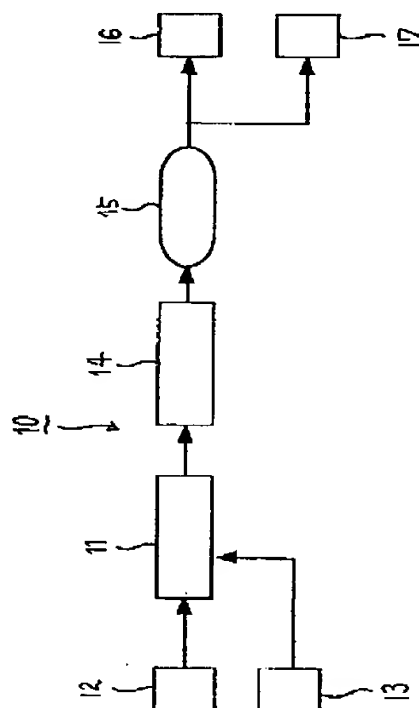
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 石炭の処理方法

(57)【要約】

【目的】効率的且つ経済的に高カロリーガスを得ることができる高カロリーガスの製造方法、石炭の熱分解ガス化方法および石炭の改質方法を提供する。

【構成】石炭12と重質油13を混合器11において混合してスラリーとする。得られたスラリーを温度250℃に維持された反応器14に導入し加熱してスラリー中の石炭を重質油で膨潤させて膨潤炭を得る。この後、得られた膨潤炭を熱分解炉15で熱分解して高カロリーガス16を得る。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 石炭粉末とコールタールおよび／または重質油とを混合してスラリーとする工程、

得られたスラリーを温度100～400℃に加熱してスラリー中の石炭をコールタールおよび／または重質油で膨潤させて膨潤炭を得る工程、および、  
得られた膨潤炭を加熱する工程を具備することを特徴とする石炭の処理方法。

【請求項2】 石炭粉末および重質油を混合してスラリーとする工程、

得られたスラリーを温度100～400℃に加熱してスラリー中の石炭を重質油で膨潤させて膨潤炭を得る工程、および、  
得られた膨潤炭を熱分解して高カロリーガスを得る工程を具備することを特徴とする高カロリーガスの製造方法。

【請求項3】 石炭粉末およびコールタールおよび／または石油系重質油を混合してスラリーとする工程、

得られたスラリーを温度100～400℃に加熱してスラリー中の石炭を重質油で膨潤させて膨潤炭を得る工程、

得られた膨潤炭からコールタールおよび／または石油系重質油中の軽質成分のみを分離除去する工程、および、  
残された石炭改質物を熱分解する工程を具備することを特徴とする石炭の熱分解ガス化方法。

【請求項4】 石炭粉末とコールタールおよび／または石油系重質油を混合してスラリーとする工程、

得られたスラリーを温度100～400℃に加熱し、このスラリー中の石炭粉末を膨潤させながら固化させて膨潤炭を得る工程、および、  
得られた膨潤炭からコールタールおよび／または石油系重質油中の軽質成分のみを分離除去することによって改質石炭を得る工程を具備することを特徴する石炭の改質方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、石炭の処理方法に関する。特に、高カロリーガスの製造方法、石炭の熱分解ガス化方法および石炭の改質方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】石炭から高カロリーガスまたはベンゼン、トルエン、キシレン等の液状生成物を得るために、従来から石炭の熱分解やガス化が行われている。石炭の熱分解およびガス化方法について、各種の方法が提案されているが、いずれの方法においても、高収率で高カロリーガスまたは液状生成物を得るためには、設備費のかさむ高温下や高温高压下の水素雰囲気中で処理を行うなどの必要がある。

【0003】一方、特に高温高压下で水素を使用することなく、昇温速度を著しく大きくすることにより、石炭

2

から比較的高収率で有用なガスまたは液状生成物を得ることができるプロセスも存在する。しかし、このようなプロセスでは、チャーと呼ばれる炭素質物質の収率が依然として高い。このチャーは付加価値が比較的低く、使用範囲も限られるため、石炭の有効利用の観点からは好ましくない。

【0004】そこで、特開平2-151690号公報または特開平5-117662号公報に開示されているような、予め石炭を何らかの方法で改質し、熱分解およびガス化をできる限り温和な条件下で行う方法が提案されている。例えば、特開平2-151690号公報には、石炭粒子と水素供与性溶剤との混合物を膨潤して、その後急速熱分解を行う方法が開示されている。この方法によれば、水素供与性溶剤に膨潤させない場合と比較してチャーの収率が数%低下している。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の公報に開示された水素供与性溶剤を用いる石炭の熱分解ガス化方法は、第1に、石炭は300～400℃以上の温度で熱分解を開始し、ガス、ガス液、タールが揮発し始める。これと同時に、石炭の分解により生成したラジカルの重縮合も進行し、最終的にチャーまたはコークスと呼ばれる炭素質物質を多く生成する。従って、熱分解過程で生成するラジカルを素早くかつ効率的に安定化させることが、炭素質物質の低減に大きく寄与する。しかし、従来使用される水素供与性溶剤としては、分子量約100～200の低分子量成分を使用している。このため、この水素供与性溶剤は200～340℃の温度範囲で大部分が揮散し、また、わずかに残された水素供与性溶剤が熱分解して水素ラジカルを生成する温度も、石炭が熱分解してラジカルが生成する温度領域よりも低い。この結果、水素供与性溶剤および石炭由来のラジカルとの間で水素の授受が起こり難く、炭素質物質の収量を低減し、ガスおよび液状生成物の収率を向上することはそれほど期待できない。

【0006】第2に、使用する水素供与性溶剤が高価であり工業化の点で経済的に不利である。また、石炭と重質油を混合して燃料として利用する方法としては、例えば、特開昭60-115963号公報に開示されるCOM (Coal Oil Mixture) が行われているが、COMによる方法は、燃焼用燃料としての利用を意図したものであり、高カロリーガスの製造を意図したものではない。また、COMの燃焼プロセスでは、重質油は単に燃料としてのみ利用されるので、重質油を有効的に利用したとは言えない。

【0007】一方、冶金用のコークスを製造するための原料となる石炭は、例えば300℃から500℃の温度領域で軟化溶融し、熱分解によってガスやタールを発生して膨張しながら固化する。このとき、石炭は各種のマセラルにより構成された不均一な物質であるため加熱過

程においては、活性成分と不活性成分の混合物が溶融結合する。

【0008】一方、石炭から冶金用の塊コークスを製造するためには粘結炭と呼ばれる一定の石炭化度の石炭を用い、加熱過程において上記温度領域で必ず軟化溶融することが必要である。そのため、発電用または燃料用などに使用される石炭に比べ比較的高価な石炭を使用しなければならない。

【0009】さらに、将来的な原料炭の枯渇およびそれによる価格の高騰を考慮すると、今後劣質炭の有効利用の必要性がますます重要になる。ところが、風化炭、または非、微若しくは弱粘結炭のように活性成分の少ない劣質炭をコークス原料として使用した場合、活性成分の接着が不十分になりその結果、コークス塊が得られないか、あるいは得られたとしてもコークス歩留りやコークス強度などが低下する。

【0010】このような事情から、軟化溶融性の劣る比較的安価な石炭に石炭系あるいは石油系ピッチを粘結剤として添加することにより、冶金用コークスを製造する技術が確立されている（例えば、特開昭58-61177）。

【0011】しかし、上記の技術による石炭の改質方法では、石炭と粘結剤を均一に混合することが難しい。特に石炭内部の微細空隙内部にまで石炭系あるいは石油系ピッチを浸透させることは不可能である。このため、石炭の乾留時に粒子同士の接着が十分になされないという問題点がある。例えば、上述のような石炭系または石油系ピッチなどの粘結成分を添加する方法においては、せいぜい50 $\mu$ mから3mmの粒子を結合するのみであり、本来のコークスの原料となる原料炭のような石炭粒子内のマセラル成分レベルでの結合は不可能である。

【0012】また、この他にも粘結剤の流動によって偏析が起り、得られるコークスの性状が不均一になる。このため塊歩留りが低下したり、更にはコークス強度が低下するなど種々の不都合が生じていた。加えて、粘結剤の流動による偏析によって炉壁面への炭素の付着や揮発による炉壁への熱分解炭素の付着などにより窯出しが困難になるという問題も有している。

【0013】本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、効率的且つ経済的に石炭を熱処理して高カロリーガスおよび改質石炭を得ることができる石炭の処理方法を提供する。

【0014】また、本発明は、効率的且つ経済的に石炭を熱処理して高カロリーガスを得ることができる高カロリーガスの製造方法を提供する。また、本発明は、効率的且つ経済的に石炭を熱処理して高カロリーガスを得ることができる石炭の熱分解ガス化方法を提供する。

【0015】さらに、本発明は、風化炭のような安価な劣質炭を原料にしてコークスの性状が均一であり、炉壁への付着物が少ない冶金用コークスの原料となる石炭を製造するための石炭の改質方法を提供する。

【0016】

【課題を解決するための手段および作用】本発明は、石炭粉末とコールタールおよび／または重質油とを混合してスラリーとする工程、得られたスラリーを温度100～400℃に加熱してスラリー中の石炭をコールタールおよび／または重質油で膨潤させて膨潤炭を得る工程、および、得られた膨潤炭を加熱する工程を具備することを特徴とする石炭の処理方法を提供する。

10 【0017】また、本発明は、石炭粉末および重質油を混合してスラリーとする工程、得られたスラリーを温度100～400℃に加熱してスラリー中の石炭を重質油で膨潤させて膨潤炭を得る工程、および、得られた膨潤炭を熱分解して高カロリーガスを得る工程を具備することを特徴とする石炭の熱分解ガス化方法を提供する。

20 【0018】また、本発明は、石炭粉末およびコールタールおよび／または石油系重質油を混合してスラリーとする工程、得られたスラリーを温度100～400℃に加熱してスラリー中の石炭を重質油で膨潤させて膨潤炭を得る工程、得られた膨潤炭からコールタールおよび／または石油系重質油中の軽質成分のみを分離除去する工程、および、残された石炭改質物を熱分解する工程を具備することを特徴とする石炭の熱分解ガス化方法を提供する。

30 【0019】また、本発明は、石炭粉末とコールタールおよび／または石油系重質油を混合してスラリーとする工程、得られたスラリーを温度100～400℃に加熱し、このスラリー中の石炭粉末を膨潤させながら固化させて膨潤炭を得る工程、および、得られた膨潤炭からコールタールおよび／または石油系重質油中の軽質成分のみを分離除去することによって改質石炭を得る工程を具備することを特徴とする石炭の改質方法を提供する。

【0020】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、石炭粉末とコールタールおよび／または重質油とを混合してスラリーとし、このスラリーを100～400℃に加熱してスラリー中の石炭をコールタールおよび／または重質油で膨潤させることにより、石炭の熱分解性が改善されるという新しい見地に基づいてなされたものである。

40 【0021】本発明は、第1に、石炭を熱分解して高カロリーガスを得る高カロリーガスの製造方法を提供する。この方法では、まず、石炭粉末と重質油を混合してスラリーとする。ここで、処理対象である石炭は、特に制限はなく、例えば、泥炭、褐炭、亜瀝青炭、瀝青炭等を使用することができる。また、石炭粉末の粒度は、重質油と共に混合してスラリー化するために粒径約5mm以下が好ましく、より好ましくは100 $\mu$ m以下が良い。石炭を粉砕するためには、機械せん断式粉砕機、高速回転式衝撃粉砕機、ボールミル、ロッドミル、ジェットミル等が使用できるが、ボールミル、ロッドミルは石炭または石油系重質油との混合も同時に行うことができ

るのでより好ましい。

【0022】重質油としては、直留系である常圧残油、減圧残油、アスファルテンや、分解系であるエチレンタール、FCCデカントオイル等の石油系重質油が用いられる。さらに、石炭系の石炭液化残油やオイルサンド系のオリノコタール、コールドレック等も使用できる。

【0023】石炭粉末と、重質油との混合比率は特に規定されないが、重量比で1:1以上であることが好ましい。固体の膨潤炭を得るためには1:5以下にする必要があるが、液体状の膨潤炭で良ければこの限りでない。

【0024】次に、得られたスラリーを温度100~400℃に加熱してスラリー中の石炭を重質油で膨潤させて膨潤炭を得る。ここで、処理温度を100~400℃に限定したのは、100℃未満の温度では石炭の膨潤化に著しく時間がかかるためであり、一方、400℃を越えると脱油が起こり効率的な膨潤化が不可能になるからである。

【0025】膨潤・固化は、バッチ式反応器を用いて行ってもよいし、配管内を移送する過程で加熱することにより移送と膨潤・固化を同時に行うものでもよい。最後に、膨潤炭を熱分解してガスを得る。膨潤炭は、石炭と、石炭の微細構造内に浸透した重質油を含む。膨潤炭は、従来の石炭の熱分解法と同様の手順で熱分解される。例えば、不活性雰囲気または水素雰囲気中で熱分解される。

【0026】この熱分解工程で得られるガスは、メタン、一酸化炭素、二酸化炭素、エタン、エチレンを含有する高カロリーガスである。このような高カロリーガスの製造方法によれば、石炭粉末と重質油のスラリーを、温度100~400℃に加熱して、石炭を重質油で膨潤させる。これにより、重質油は、石炭の微細構造内に深く浸透し、石炭粉末の容積および細孔径を増加させる。この結果、後の熱分解工程において、石炭の比表面積が大きくなり、かつ、水素供与性溶剤からの水素ラジカルと石炭中の熱分解により生成したラジカルが接触する確率が増加する。また、この膨潤・固化工程で、石炭中の水素結合や $\pi$ 電子間相互作用等のような非共有結合が緩和され、石炭の熱分解が促進される。

【0027】また、膨潤炭の中には、重質油が存在している。このため、後の熱分解工程で、重質油から水素ラジカルが放出される。この結果、石炭熱分解由来のラジカルに十分な水素ラジカルを供給し、重縮合によるチャーのような炭素質物質の生成を抑制する。

【0028】さらに、熱分解工程では、石炭由来の生成ガス、重質油由来の生成ガス、および、重質油によって石炭が改質されて生成するものが、高カロリーガスとして得られるので、生成ガス量が著しく増加する。

【0029】本発明は、第2に、石炭粉末にコールタール/石油系重質油を膨潤されて固化させて膨潤炭から高カロリーガスを得る石炭の熱分解ガス化方法を提供す

る。この方法では、まず、石炭粉末とコールタールおよび/または石油系重質油を混合してスラリーとする。ここで、処理対象である石炭は、特に制限はなく、例えば、泥炭、褐炭、亜瀝青炭、瀝青炭等を使用することができる。また、石炭粉末の粒度は、コールタールまたは石油系重質油と共に混合してスラリー化するために粒径約5mm以下が好ましい。石炭を粉砕するためには、機械せん断式粉砕機、高速回転式衝撃粉砕機、ボールミル、ロッドミル、ジェットミル等が使用できるが、ボールミル、ロッドミルは石炭または石油系重質油との混合も同時に行うことができるのでより好ましい。

【0030】コールタールは、特に限定されないが、製鉄プロセスにおいてコークス炉から副生するものを好適に使用することができる。この他にも石炭の熱分解プロセス、ガス化プロセスで生成する熱分解タール等も使用できる。

【0031】石油系重質油としては、直留系である常圧残油、減圧残油、アスファルテンや、分解系であるエチレンタール、FCCデカントオイル等がある。さらに、石油系ではないが、石炭系の石炭液化残油やオイルサンド系のオリノコタール、コールドレック等も使用できる。

【0032】石炭粉末と、コールタールおよび/または石油系重質油との混合比率は特に規定されないが、顕著な効果を得るためには石炭100重量部に対してコールタールおよび/または石油系重質油100重量部以上であることが好ましい。

【0033】次に、得られたスラリーを温度100~400℃に加熱してスラリー中の石炭をコールタールおよび/または石油系重質油で膨潤させて膨潤炭を得る。ここで、処理温度を100~400℃に限定したのは、100℃未満の温度では石炭の膨潤化に著しく時間がかかるためであり、一方、400℃を越えると脱油が起こり効率的な膨潤化が不可能になるからである。

【0034】膨潤・固化は、バッチ式反応器を用いて行ってもよいし、配管内を移送する過程で加熱することにより移送と膨潤・固化を同時に行うものでもよい。次いで、得られた膨潤炭からコールタールおよび/または石油系重質油中の軽質成分のみを分離除去する。ここで分離除去される軽質成分とは、沸点約350℃以下または分子量約200~300以下のものをいう。このような軽質成分の除去方法は特に限定されないが、常圧下における加熱による軽質成分の蒸発による分離除去や、減圧下における加熱による軽質成分の蒸留による分離が可能である。より具体的には、ニーダタイプまたはスパイラル式により固体の移送を行いながら加熱し、処理物を排出させることが可能であって、連続的に揮発性物質を除去する脱気機能を兼ね備えた反応蒸発装置または乾燥装置が利用できる。

【0035】また、上述の膨潤・固化と軽質成分の分離

10

20

30

40

50

は、同一の装置で行うこともできる。具体的には、2水準の温度設定が可能な反応蒸発装置または乾燥装置を使用し、前段を温度300～400℃に設定し膨潤・固化し、後段を400～500℃に設定して軽質成分の分離を行う。

【0036】膨潤炭からの軽質成分の除去は、例えば、約400℃以上の温度で加熱することにより行われる。分離除去された軽質成分は、化学品原料や燃料のような他の目的で再利用することも可能である。

【0037】最後に、残された石炭改質物を熱分解してガスを得る。残された石炭改質物には、石炭と、石炭の微細構造内に浸透したコールタールおよび／または石油系重質油のうち、先の軽質成分の分離除去工程で残された重質成分を含む。この残された石炭改質物を、例えば、不活性雰囲気または水素雰囲気中で熱分解される。この際、熱分解の昇温速度が得られるガスの収率に大きく影響を及ぼす。すなわち、昇温速度が高いほど、ガス収率が高くなるので好適であるが、昇温速度が低くとも本発明の効果が発揮される。

【0038】この熱分解工程で得られるガスは、メタン、一酸化炭素、二酸化炭素、エタン、エチレンを含有する高カロリーガスである。また、この石炭改質物の熱分解工程で、上述の特開平2-151690号公報に開示される水素供与性溶剤を使用することも可能である。

【0039】この石炭の熱分解ガス化方法によれば、石炭粉末とコールタールおよび／または石油系重質油のスラリーを、温度100～400℃に加熱して、石炭をコールタールおよび／または石油系重質油で膨潤させる。これにより、コールタールおよび／または石油系重質油は、石炭の微細構造内に深く浸透し、石炭粉末の容積および細孔径を増加させる。この結果、後の熱分解工程において、石炭の比表面積が大きくなり、水素供与性溶剤からの水素ラジカルと石炭の熱分解により生成したラジカルが接触する確率が増加する。また、この膨潤・固化工程で、石炭中の水素結合や $\pi$ 電子間相互作用等のような非共有結合が緩和され、石炭の熱分解が促進される。

【0040】また、膨潤炭からコールタールおよび／または石油系重質油の軽質成分を分離除去した後の石炭中には、コールタールおよび／または石油系重質油の重質成分が残留している。このため、後の熱分解工程で、重質成分から水素ラジカルが放出される。重質成分は沸点が比較的高く、石炭が熱分解してラジカルが生成する温度領域に達するまで石炭中に残留している。この結果、石炭熱分解由来のラジカルに十分な水素ラジカルを供給し、重縮合によるチャーのような炭素質物質の生成を抑制する。

【0041】本発明は、第3に、劣質炭を原料としても、均一な性状を有し、炉壁への付着が少ない冶金コークス原料に適した石炭を得る石炭の改質方法を提供する。この方法の第1の工程は、石炭粉末とコールタール

および／または石油系重質油を混合し、スラリー状物質とする工程である。

【0042】本工程で使用し得る石炭は、特に制限されない。風化炭、または非粘結炭、微粘炭結若しくは弱粘結炭のような劣質炭を使用することができるが、灰分は少ない方がよい。石炭の粒径は5mm以下が好ましい。5mmを越えるとスラリー化が困難となる。

【0043】コールタールと石炭粉末の混合は、両成分が均一に混合できるものであれば特に限定されないが、スクリュ混合機、ボールミル、ロッドミル等を使用することができる。ボールミルおよびロッドミルは混合と同時に粉碎も行えるので好ましい。

【0044】石炭を粉碎するためには、機械剪断式粉碎機、高速回転式衝撃粉碎機、ボールミル、ロッドミル、ジェットミル等を使用するが、上述のようにボールミルまたはロッドミルは石炭とコールタールとの混合が同時に行えるのでより好ましい。

【0045】石炭粉末とコールタールおよび／または石油系重質油の混合比は、特に限定されない。コールタールおよび／または重質油、および石炭の種類によって適宜選択すればよいが、一般には石炭粉末100重量部に対してコールタールおよび／または重質油50重量部以上であり、好ましくは100重量部以上である。例えば、製鉄プロセスから副生するコールタールと非粘結炭の組み合わせの場合、石炭粉末100重量部に対してコールタールおよび／または石油系重質油100重量部以上が好ましい。また、コールタールと石油系重質油を併用する場合のこれらの混合比についても特に限定されない。使用する石炭粉末等の条件に合うように混合比を適宜選択すればよい。

【0046】混合時間は混合比率に応じて適宜選択すればよいが、ボールミルやロッドミルを使用し粉碎を兼ねる場合は、石炭の種類にもよるが5分から60分が好ましい。

【0047】混合時の温度は、スラリー状物質が膨潤固化しないようにするため、100℃以下に保つ必要がある。本工程で使用するコールタールは得に限定されいが、製鉄プロセスにおけるコークス炉から副生するものを好適に使用する。この他にも、石炭の熱分解プロセス、ガス化プロセスで生成する熱分解タール等も使用する。

【0048】一方、石油系重質油には、直留系である常圧残油、減圧残油またはアスファルテン、並びに分解系であるエチレンタール、FCCデカントオイルなどを使用する。更に、石油系ではないが、石炭系の石炭液化残油およびオイルサンド系のオリノコタールまたはコールドレックなども好適に使用する。

【0049】次に、得られたスラリー状物質を、例えば2軸スクリュポンプのようなポンプによって第2工程に導く。このとき、スラリー状物質を直接第2工程に導

10

20

30

40

50

入してもよいが、一旦サービスタンク等に導き貯蔵しておくこともできる。この貯蔵においても、タンク内の温度は、スラリー状物質の膨潤が起らないように100℃以下に保つ必要がある。

【0050】本発明の第2の工程は、前記スラリー状物質を膨潤固化させる工程である。本工程は、適切な反応容器に前記スラリー状物質を導入し加熱することによって行うことができる。本工程の操作温度は100℃から400℃であることが好ましい。この温度以下で膨潤させながら固化するには多大の時間がかかり不経済であり、これ以上の温度では脱油が起るため、効率的な膨潤化が不可能になる。加熱時間は、膨張固化温度に依存し、膨潤固化が十分起る時間であればよい。例えば、膨張固化温度が350℃であれば、1時間から10時間が好適である。

【0051】コールタールは、加熱によって石炭粉末内部の微細空隙内まで浸透し、石炭粉末を膨潤させる。このものはやがて固化する。本明細書では、石炭粉末の内部にまでコールタールが浸透し、膨潤固化した石炭を「膨潤炭」と呼ぶ。

【0052】本工程で使用しうる反応容器は、100℃から400℃に加熱でき、膨潤固化に十分絶えうる容器であれば特に限定されないが、ステンレス製の反応管等を好適に使用できる。

【0053】本膨潤固化工程は、バッチ式装置を用いて行っても、連続式反応容器を用いて行っても良い。例えば、ステンレス製の反応管を用いた場合、バッチ式では反応管に一定量のスラリー状物質を導入し、加熱することによって膨潤固化することができる。また、連続式では配管内を移送する過程で加熱することにより移送しながら連続的に膨潤固化することが可能である。

【0054】本発明の第3の工程は、前記膨潤炭から軽質成分を除去して改質された石炭（以下改質炭という）を得る工程である。改質炭を得る方法には、膨潤炭から軽質成分が除去できるものであれば特に限定されないが、例えば軽質成分を常圧下での加熱、若しくは減圧下での加熱によって除去する方法がある。具体的には、ニーダータイプあるいはスパイラル式によって固体を移送若しくは排出することができ、連続的に揮発性物質を除去できる脱気機能を兼ね備えた反応蒸発装置または乾燥装置などを利用する方法がある。

【0055】先に述べたように、コールタールおよび／または石油系重質油が石炭粉末の微細空隙内に十分浸透しているため、重質成分は、軽質成分に比べ膨潤炭から分離され難くなっている。このため重質成分は加熱容器中の膨潤炭中に残る。

【0056】次に、本発明で使用する処理装置について説明する。製鉄所等で得られるタールデカンタを通した後のコールタールを、粒径5mm程度の石炭粉末に添加し、ボールミル等の混合器で混合し、スラリー状物

質とする。このとき、混合時に膨潤固化が起らないように混合時の温度を100℃以下に保つ。このスラリー状物質は次に2軸のスクリーポンプ等で移送される。このスラリー状物質は、直接膨潤固化工程に移送してもよいが、一旦貯蔵タンクに貯蔵し、その後押し出しポンプ等で膨潤及び固化工程に移送してもよい。

【0057】次に、スラリー状物質を反応容器（例えばステンレス製の反応管であればφ400×5,000mmのものがある）に導き、100℃から400℃、例えば250℃の温度に加熱して膨潤固化する。

【0058】次いで、得られた膨潤炭を加熱器に導き、400℃から450℃、例えば380℃に加熱してコールタールおよび／または石油系重質油中の軽質成分を除去する。軽質成分の除去には上述のような装置を用い、減圧下に加熱する等の諸条件を適宜選択することによって好適に行いうる。

【0059】このようにして得られた改質炭は、冶金用コークスの原料として優れた性質を有する石炭である。上述の本発明の石炭の改質方法によれば、石炭粉末とコールタール及び／又は石油系重質油を混合し、スラリー状物質とし、このスラリー状物質をポンプ等により必要に応じてタンクに貯蔵し、次いで反応容器に導き100℃から400℃の温度で膨潤固化する。このような膨潤固化工程を経ることによってコールタール及び／又は石油系重質油が石炭の内部にまで浸透し、重質成分の固定化が十分進行することになる。次いで得られた膨潤炭を蒸発装置等の加熱容器に導き、加熱して軽質成分を除去し改質された石炭を得る。このような膨潤炭において、重質成分は、軽質成分より膨潤炭から分離しにくいいため、軽質成分を容易に除去することができ、改質された石炭を得ることができる。

【0060】

【実施例】以下、本発明の実施例について図面を参照して詳細に説明する。

#### 実施例1

第1に、本発明を適用した高カロリーガスの製造方法について説明する。図1は、本発明の高カロリーガスの製造方法に用いられる処理装置の一例を示すブロック図である。

【0061】図中11は、石炭12および重質油13を混合するための混合器である。混合器11は、リフター式2室構造の湿式ボールミル（ドラムサイズ、φ1200×3600mm）である。混合器11の出口側には、ステンレス製反応管（反応器φ400×5000mm）からなる反応器14が設けられている。反応器14の出口側には、気流層型の熱分解炉15が設けられている。

【0062】このような構成からなる石炭ガス化装置10において、表1に示す性状を有するウイトバンク炭について、熱分解ガス化を行った。まず、ウイトバンク炭500kgを、粒度-3mm80%、すなわち粒子

11

径3mm以下の粒子が全体に対して80%以上の重量割合になるように粉碎し、FCCデカントオイル1500kgと共に、混合器11に導入し、混合してスラリーを得た。得られたスラリーを2軸スクリュウポンプでサービスタンク（容量5m<sup>3</sup>）に導入し、一時貯留した。こ\*

12

\*の際、膨潤・固化が起こらないように100℃未満に維持した。

【0063】

【表1】

	元素分析（ドライベース、重量%）						工業分析（重量%）		
	C	H	N	S	O	灰分	揮発分	固定炭素	水分
ウィットバンク炭	76.8	4.8	1.9	0.7	7.7	8.1	32.0	56.8	3.1
プライマ炭	73.4	4.5	1.8	0.6	8.4	11.3	33.0	55.8	5.2
ブリーマ炭	77.2	5.5	1.6	0.6	11.5	3.6	43.2	53.2	6.0

【0064】サービスタンクからスラリーを押出しポンプにより反応器14に供給し、ここで250℃で加熱して、スラリー中の石炭をFCCデカントオイルで膨潤・

固化させた。  
【0065】得られた膨潤炭、すなわち、石炭の微細構造中にFCCデカントオイルが浸透したものを-200メッシュ70%に調製した後、1kg/hの速度で、800℃に維持された熱分解炉15に供給し、膨潤炭を熱分解し、高カロリーガス16およびタール並びにチャーを含む副生物17を分別回収した。これらの生成物の割合※

※合を表2に実施例1-1として示した。

【0066】一方、比較例として、同じウィットバンク炭を粒度-200メッシュ70%に調製した後、改質処理、すなわち上述のFCCデカントオイルとの混合および膨潤・固化を行うことなく、上記実施例と同様の条件で熱分解を行った。その生成物の割合を表2に比較例1-1として併記した。

【0067】

【表2】

	ガス発生量 (Nm <sup>3</sup> /t-c)	ガス発熱量 (kcal/Nm <sup>3</sup> )	発生発熱量 (Mcal/t-c)	チャー発生量 (kg/t-c)	タール発生量 (kg/t-c)
実施例 1-1	2450	5600	13.72	430	130
比較例 1-1	550	4200	2.31	620	70

【0068】表2から明らかなように、実施例1-1の石炭の改質を行った後に熱分解を行った場合には、比較例1-1に比較して、ガス発生量、ガス発熱量および発生発熱量のいずれの値もが高かった。また、コールタールの発生量は大きい、利用価値が低いチャーの発生量を低くすることができた。

【0069】実施例2

次に、本発明を適用した石炭の熱分解ガス化方法について説明する。図2は、本発明の石炭の熱分解ガス化方法に用いられる処理装置の一例を示すブロック図である。

【0070】図中21は、石炭22およびコールタールおよび/または石油系重質油23を混合するための混合器である。混合器21は、リフター式2室構造の湿式ボールミル（ドラムサイズ、φ1200×3600mm）★50

★である。混合器21の出口側には、ステンレス製反応管（反応器φ400×5000mm）からなる反応器24が設けられている。反応器24の出口側には、蒸発器25が設けられ、さらに、蒸発器25の後段には、気流層型の熱分解炉26が設けられている。

【0071】このような構成からなる石炭ガス化装置20において、表1に示す性状を有するウィットバンク炭について、熱分解ガス化を行った。まず、ウィットバンク炭500kgを、粒度-3mm80%に粉末化し、コールタール500kgおよびFCCデカントオイル1000kgと共に、混合器21に導入し、混合してスラリーを得た。得られたスラリーを2軸スクリュウポンプでサービスタンク（容量5m<sup>3</sup>）に導入し、一時貯留した。この際、膨潤・固化が起こらないように100℃未



満に維持した。

【0072】サービスタンクからスラリーを押しポンプにより反応器24に供給し、ここで250℃で加熱して、スラリー中の石炭をコールタールおよびFCCデカントオイルで膨潤・固化させた。

【0073】得られた膨潤炭、すなわち、石炭の微細構造中にコールタールおよびFCCデカントオイルが浸透したものを、蒸発器25に導入し、380℃で加熱し、コールタールおよびFCCデカントオイル中の軽質成分29を分離除去した。これにより、石炭改質物、すなわち、石炭中にコールタールおよびFCCデカントオイルの重質成分だけが残留したものが得られる。

【0074】得られた石炭改質物の粒度を-200メッシュ70%に調製した後、1kg/hの速度で、800℃に維持された熱分解炉26に供給し、石炭改質物を熱分解し、高カロリーガス27およびタール並びにチャーを含む副生物28を分別回収した。これらの生成物の割合を表2に実施例2-1として示した。

【0075】一方、比較例として、同じウィットバンク炭を粒度-200メッシュ70%に調製した後、改質処理、すなわち上述のコールタール/FCCデカントオイルとの混合、膨潤・固化および軽質成分の分離除去を行うことなく、上記実施例と同様の条件で熱分解を行った。その生成物の割合を表3に比較例2-1として併記した。

【0076】

【表3】

(重量%)

	ガス	タール	チャー	ガス液
実施例2-1	39	12	46	3
実施例2-2	31	9	55	5
実施例2-3	34	9	52	5
比較例2-1	28	7	62	3

【0077】また、上述の実施例2-1において、被処理対象のウィットバンク炭に代えて表1に示すオプティマム炭を使用し、かつ、コールタールおよびFCCデカントオイルに代えてコールタールを使用した以外は、同様の手順に従って、石炭の熱分解ガス化を行った。この結果分別回収された高カロリーガス27およびタール並びにチャーを含む副生物28の割合を表3に実施例2-2として示した。

【0078】また、上述の実施例2-1において、被処理対象のウィットバンク炭に代えて表1に示すオプティマム炭を使用し、かつ、コールタールおよびFCCデカントオイルに代えてFCCデカントオイルを使用した以外は、同様の手順に従って、石炭の熱分解ガス化を行った。この結果として分別回収された高カロリーガス27およびタール並びにチャーを含む副生物28の割合を表

3に実施例2-3として示した。

【0079】表3から明らかなように、実施例2-1～2-3の石炭の改質を行った後に熱分解を行った場合には、いずれも、比較例2-1に比較して、ガスの割合が高く、利用価値が低いチャーの割合を低くすることが確認された。

【0080】実施例3

次に、本発明を適用した石炭の改質方法について説明する。図3は、本発明の石炭の改質方法に用いられる石炭改質装置の一例を示すブロック図である。

【0081】図中31は、石炭32およびコールタールおよび/または石油系重質油33を混合するための混合器である。混合器31は、リフター式2室構造の湿式ボールミル（ドラムサイズ、φ1200×3600mm）である。混合器31の出口側には、ステンレス製反応管（反応器φ400×5000mm）からなる反応器34が設けられている。反応器34の出口側には、ニーダー式蒸発反応装置からなる蒸発器35が設けられている。また、混合器31および反応器34の間には、混合器31で調製されたスラリーを一旦貯蔵するためのサービスタンク（容量：5m<sup>3</sup>）36が別系統で設けられている。

【0082】上述の構成からなる石炭改質装置30において、表1に示す性状を有するウィットバンク炭、プリマ炭およびオプティマム炭について、石炭改質処理を行った。これらの石炭500kgを粒度-3mm80%に調製し、コールタール1500kgと共に混合器31に導き混合することによりスラリーを得た。このときの混合温度は100℃以上にならないようにコントロールした。

得られた混合物を2軸スクリュウポンプによりサービスタンク36に導き保存した。サービスタンク36内の温度は膨潤化が起こらないように100℃以下に保持した。次に、サービスタンク36から押しポンプにより、反応器34に導き、350℃で5時間加熱することにより膨潤固化し膨潤炭を得た。得られた膨潤炭を蒸発器35に装入し、380℃に加熱し、圧力を40Torrに設定してコールタール中の軽質成分を除去し、残液を回収して実施例3-1～3-3の改質炭37を得た。この改質炭37は、原料のウィットバンク炭にコールタール中の重質成分が石炭ベースで20重量%添加されたことになる。

【0083】こうして得られた実施例3-1～3-3の改質炭を評価するために使用する配合炭を調製した。この配合炭に使用する石炭を表4に示した。配合炭は、平均反射率R<sub>0</sub>=1.0、及びギーセラー最高流動度10gMF=2となるように、表4の5種の石炭を混合することによって調製した。混合は、混炭機を用いて行った。配合割合は表4に合わせて示した。

【0084】

【表4】



	配 合 比 (重量%) (無水ベース)					
	実施例 3-1~3-3	比較例 3-1	比較例 3-2	比較例 3-3	比較例 3-4	比較例 3-5
配合炭	50	100	50	50	50	50
改質炭	50	-	-	-	-	-
タタキ炭	-	-	50	45	40	35
コークス	-	-	-	5	10	15

【0085】上記の配合炭と実施例3-1~3-3の改質炭を表5の割合で混合し、混炭機により10分間混炭して乾留用試料を製造した。なお、混炭の前に混合後の最終水分が8%になるように水を添加した。次いで、縦260mm×横260mm×高さ350mmの鋼製乾留\*

\* 缶に嵩密度が0.73になるように前記乾留用試料16kgを装入した。

【0086】

【表5】

	石炭性状		配合割合 (重量%) (無水ベース)
	R <sub>o</sub>	logMF	
米国炭 (中炭高流)	1.12	3.48	10
カナダ炭 (中炭中流)	1.26	1.23	14
豪州炭 (高炭中流)	1.34	1.86	15
豪州炭 (中低炭高流)	1.04	2.83	10
豪州炭 (中低炭中流)	0.77	1.76	51

【0087】予め1000℃に加熱された乾留炉に試料30※に示す。が装入された乾留缶を入れ、6時間乾留した。乾留終了後、乾留缶を乾留炉から取り出し、約20分間散水して消化及び冷却を行った。得られたコークスの性状を表6※

【0088】

【表6】

	コークス性状		
	塊歩留り <sup>*1)</sup>	圧入強度D <sub>15</sub> <sup>30</sup> (%)	圧入強度D <sub>15</sub> <sup>150</sup> (%)
実施例3-1	96.5	94	80
実施例3-2	97.3	95	82
実施例3-3	98.1	95	83
実施例3-4	97.1	96	83
実施例3-5	96.9	95	84
実施例3-6	98.5	94	81
比較例3-1	94.8	92	79
比較例3-2	18.3	18	5
比較例3-3	75.5	62	38
比較例3-4	88.2	88	75
比較例3-5	82.3	79	63

\*1: +15mmサイズの歩留り

【0089】次に、上述の石炭改質装置30において、表1に示す性状を有するウィットバンク炭、アリマ炭およびオプティマム炭について、実施例3-1~3-3と異なる条件で石炭処理操作を行った。これらの炭500kgを粒度-3mm80%に調製し、コールタール1500kgと共に混合器31に導き混合することによりスラリーを得た。このときの混合温度は100℃以上にならないようにコントロールした。得られた混合物を2軸スクリーポンプによりサービスタンク36に導き保存した。次に、サービスタンク36から得られたスラリーを反応器34に導いた。この反応器34の入り口付近の温度は800℃に、出口付近の温度を450℃に加熱し、この反応器34の内部での滞留時間が3時間になるように移送速度を設定して、スラリー中の石炭を膨潤・固化並びに軽質成分の除去を同時に行ない、実施例3-4~3-6の改質炭を得た。

【0090】これらの実施例3-4~3-6の改質炭を評価するために、実施例3-1~3-3と同様の手順に従って、配合炭を調製し、次いでコークスを製造した。これらの結果を表6に併記する。

【0091】次いで、比較例3-1として、実施例3-1において改質炭を使用せずに配合炭のみを用いた以外は実施例3-1と全く同様に方法でコークスを得た。得られたコークスの性状を表6に合わせて示した。

【0092】なお、本比較例のコークスは、比較的高価な石炭を利用して製造した冶金用コークスに相当する。次いで、比較例3-2として、実施例3-1において、改質炭の代わりに、未処理のウィットバンク炭を同量添加する以外は実施例3-1と全く同様の方法でコークスを得た。得られたコークスの性状を表6に合わせて示した。

【0093】次いで、比較例3-3~3-5として配合\*

\*炭にコールタールピッチ(軟化点73℃)を表5の割合で添加し、実施例3-1と同様な方法でコークスを得た。得られたコークスの性状を表6に合わせて示した。

【0094】表6から明らかなように、本発明の方法により得られる実施例3-1~3-6の改質炭によって、比較例3-1の比較的高価な石炭を利用して調製した冶金用コークスと同程度の性状を有する優れたコークスを得ることができた。

【0095】

【発明の効果】以上説明した如く、本発明の石炭の処理方法によれば、石炭粉末とコールタールおよび/または重質油とを混合してスラリーとし、このスラリーを温度100~400℃に加熱してスラリー中の石炭をコールタールおよび/または重質油を膨潤させて膨潤炭を得る。これにより、設備費が高い高压高温設備や、高価な水素、水素供与性溶剤を使用することなく、膨潤炭を加熱し、熱分解により高カロリーガスを得、または膨潤炭から軽質成分を分離回収して改質された石炭を得ることができる。

【0096】また、本発明の高カロリーガスの製造方法によれば、設備費が高い高压高温設備や、高価な水素、水素供与性溶剤を使用することなく、安価な重質油を用いて石炭を改質し、簡単なプロセスにより石炭の熱分解を効率的且つ経済的に行うことにより、高カロリーガスおよび液状生成物を製造することができる。

【0097】また、本発明の石炭の熱分解ガス化方法によれば、設備費が高い高压高温設備や、高価な水素、水素供与性溶剤を使用することなく、安価な原料を用い、簡単なプロセスにより石炭の熱分解を効率的且つ経済的に行い、高カロリーガスおよび液状生成物を得ることができる。

【0098】本発明の石炭の改質方法によれば、石炭を

19

事前に改質処理することによって、安価な風化炭、又は非、微若しくは弱粘結炭などの劣質炭を比較的簡単なプロセスで改質することができる。本発明によって改質された石炭は、冶金用コークスの原料炭として利用ことができ、コークス製造コストの削減になると共に資源の有効利用にも有益である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の高カロリーガスの製造方法に用いられる処理装置の一例を示すブロック図。

20

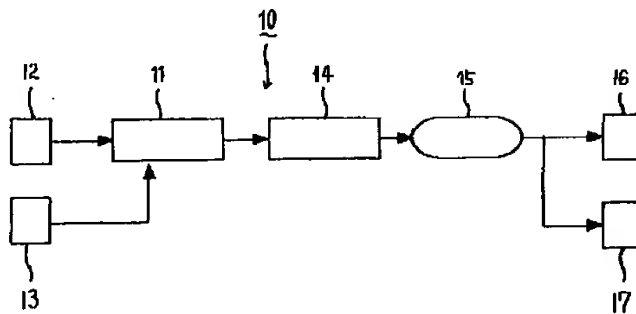
【図2】本発明の石炭の熱分解ガス化方法に用いられる処理装置の一例を示すブロック図。

【図3】本発明の石炭の改質方法に用いられる処理装置の一例を示すブロック図。

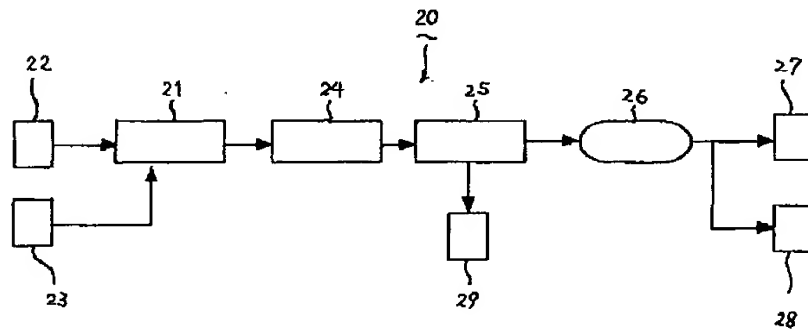
【符号の説明】

10…石炭ガス化装置、11…混合器、12…石炭、13…重質油、14…反応器、15…熱分解炉、16…高カロリーガス、17…副生物。

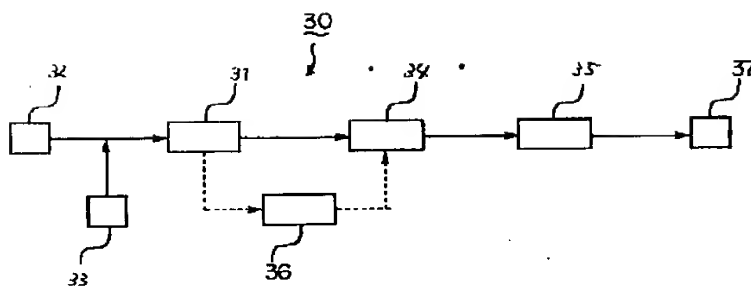
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

(72)発明者 小西 武史  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内

(72)発明者 浅沼 稔  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日  
本鋼管株式会社内